

SÉRIE E

N° D'ORDRE : 249

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT II

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Janine TENDIL

Ingénieur Chimiste E.N.S.C.C.F.

Docteur en Chimie Organique

**Additions électrophiles sur les esters α - alléniques
et β - acétyléniques**

soutenue publiquement le 7 Octobre 1977 devant la commission d'examen

Membres du Jury : M. A. LATTES
M. P. MARTINET
M. G. MELLONI
M. M. VERNY
M. R. VESSIÈRE

SÉRIE E

N° D'ORDRE : 249

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT II

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Janine TENDIL

Ingénieur Chimiste E.N.S.C.C.F.

Docteur en Chimie Organique

**Additions électrophiles sur les esters α - alléniques
et β - acétyléniques**

soutenue publiquement le 7 Octobre 1977 devant la commission d'examen

Membres du Jury : M. A. LATTES
M. P. MARTINET
M. G. MELLONI
M. M. VERNY
M. R. VESSIÈRE

THESE

UNIVERSITATIS

LEIDEN

IN

LIBRARIIS



ADDITIONS ELECTROPHILES

SUR LES ESTERS

α -ALLENIQUES ET β -ACETYLENIQUES



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0008

INTRODUCTION

Les additions électrophiles sur un système insaturé constituent un type de réactions assez fréquemment rencontré en chimie organique. Le cas des carbures alléniques et acétyléniques, sans être le plus abondamment illustré, a néanmoins fait l'objet de publications dans des ouvrages classiques tels que celui de DE LA MARE, ou dans des articles importants tels que ceux de M.C. CASERIO ou de R.C. FAHEY.

Un intérêt particulier s'attache aux cas des substrats dissymétriques ou porteurs de sites multiples (tel le système allénique) en ce qu'ils soulèvent le problème de la régiospécificité et des facteurs dont elle dépend. Très peu de résultats concernent, à notre connaissance, les substrats fonctionnalisés ; c'est ainsi que nous avons cherché à préciser l'influence du groupe éthoxycarbonyl lors d'additions électrophiles chez les esters α -alléniques et β -acétyléniques.

Nous avons donc choisi les plus simples d'entre eux, à savoir, le butadiénoate d'éthyle $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOEt}$ 1 dans le premier cas et le butyne-3 oate d'éthyle $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOEt}$ 2 dans l'autre cas.

Chez les esters α -alléniques, le groupe éthoxycarbonyl se trouve en position conjuguée avec une double liaison et exerce sur celle-ci une influence directe et prévisible. Il semblait intéressant d'étudier les réactivités des deux doubles liaisons d'un système allénique lorsqu'elles sont nettement différenciées par la présence d'un substituant tel que la fonction ester.

Chez les esters β -acétyléniques, l'influence du groupe COOR semble, à première vue, se limiter à un effet inductif d'importance secondaire. Les résultats montrent la possibilité, dans certains cas, d'une influence beaucoup plus profonde.

Il apparaît donc que les esters α -alléniques et β -acétyléniques présentent une réactivité propre vis-à-vis des agents électrophiles.

Pour cette étude, le butadiénoate d'éthyle et le butyne-3 oate d'éthyle ont été opposés, successivement, aux réactifs électrophiles classiques,

à savoir : les halogènes symétriques X_2 ou mixtes XY , les halogénures de sulfényle RSX , les acides protoniques parmi lesquels le chlorure d'hydrogène HCl et l'acide acétique $AcOH$, et enfin, les sels métalliques tels que le chlorure mercurique $HgCl_2$.

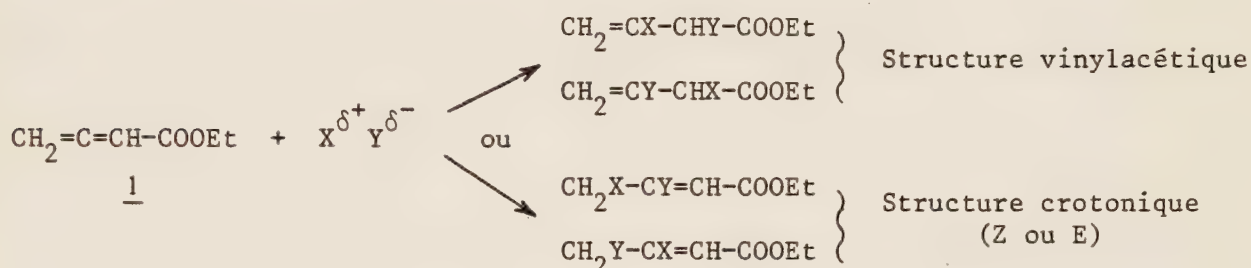
C'est suivant ce plan que nous allons présenter nos résultats.

Dans chaque cas, nous avons précisé le site et l'orientation de l'addition, la stéréochimie de la réaction, ainsi que les isomérisations éventuelles des produits d'addition.

I

ADDITION ELECTROPHILE SUR LE BUTADIENOATE D'ETHYLE 1

L'intérêt d'une étude sur une molécule telle que le butadiénoate d'éthyle réside dans la présence du groupement COOEt qui permet de différencier la réactivité des deux liaisons π , sièges éventuels de l'addition. Sur chacun des deux sites (liaisons $C_2 C_3$ ou $C_3 C_4$) deux orientations sont possibles pour l'addition d'un réactif électrophile de structure dissymétrique $X^{\delta+} Y^{\delta-}$:

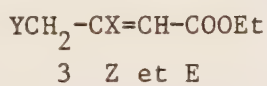


On peut ainsi prévoir que ce type d'addition est susceptible d'engendrer un grand nombre de dérivés.

A - ADDITION DES INTERHALOGENES SUR LE BUTADIENOATE D'ETHYLE.

Avec les interhalogènes XY (où $X^{\delta+}$ désigne l'entité électrophile) on constate que le réactif se fixe sur l'une ou l'autre des deux doubles liaisons du système allénique ; nous verrons que ces deux additions devront être rattachées à deux processus bien distincts.

Un premier type de composés mis en évidence présente une structure crotonique sous les configurations Z et E. L'halogène le plus électronégatif se fixe sur le carbone terminal. Il s'agit d'esters β, γ -dihalogénés :



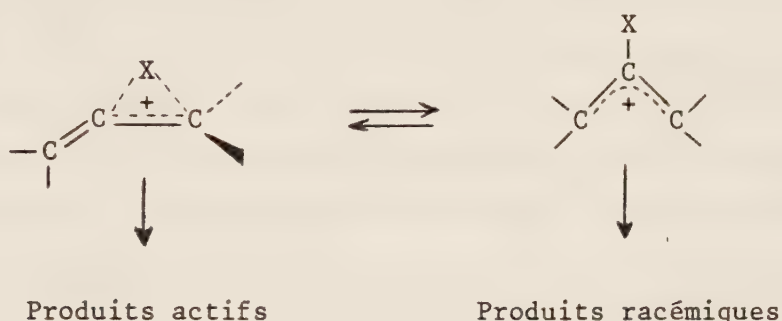
L'addition siège sur la double liaison $C_3 C_4$ la plus riche en électrons par suite de la présence du groupement attracteur éthoxycarbonyle

qui appauvrit la double liaison $C_2 C_3$. Quant à l'orientation, elle correspond à la fixation de l'entité électrophile sur le carbone central.

Ces deux observations - site et orientation - caractérisent une addition électrophile classique telle qu'elle s'observerait en absence de fonction ester.

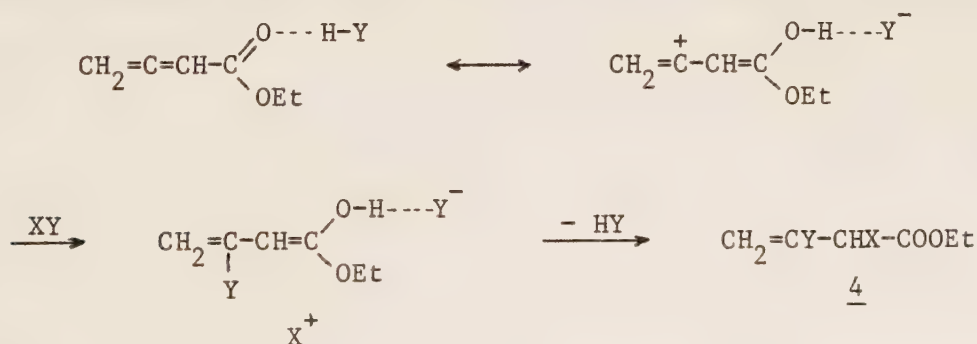
Diverses approches ont été envisagées pour établir la structure des intermédiaires réactionnels : ceux-ci sont généralement invoqués sous la forme, soit d'un ion ponté à dissymétrie plus ou moins accusée, soit d'un cation allylique ouvert susceptible d'évoluer l'un vers l'autre :

Au départ de molécules actives :



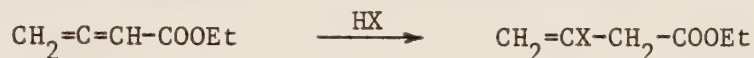
A côté de ces esters crotoniques, on relève la présence d'un 2ème type d'esters à structure vinylacétique $CH_2=CY-CHX-COOEt$: le site (liaison $C_2 C_3$) et l'orientation (entité électronégative sur le carbone central) sont donc contraires aux précédents. Ces résultats donnent à penser que l'on est en présence d'un processus, non pas d'addition électrophile, mais bien plutôt d'addition nucléophile.

Rencontré aussi dans l'addition des halogènes sur des aldéhydes ou des cétones, ce type de réaction fait intervenir la catalyse acide au niveau du groupement carboxyle comme le montre le schéma suivant :



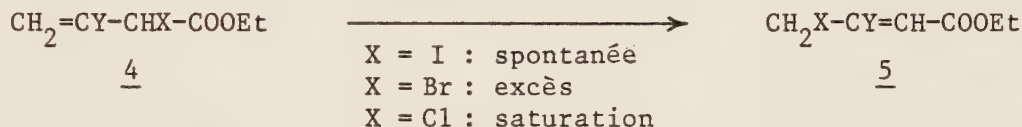
Dans ce cas, la fonction ester du substrat n'a pas qu'une simple influence électronique mais elle participe directement à la réaction.

Ce mode d'addition apparaît du fait de la présence inévitable de quantités plus ou moins importantes d'hydracides dans le milieu réactionnel. Ces hydracides sont détectés par la formation des produits d'addition correspondants, les halogéno-3 butène-3 oates d'éthyle :



L'emploi d'agents basiques tels que l'hydrogénocarbonate de sodium ou la pyridine permet de limiter cette réaction.

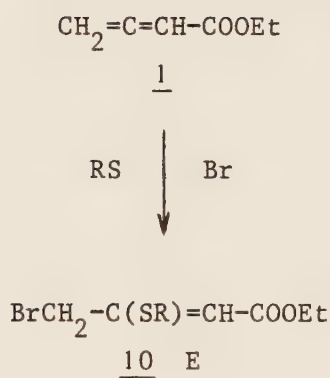
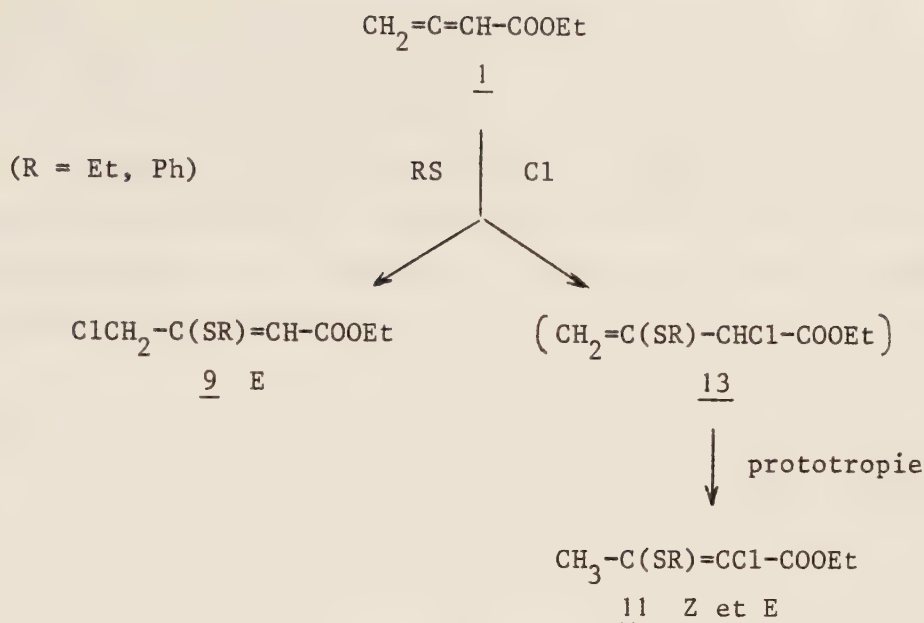
On constate que les esters vinylacétiques α,β -dihalogénés 4 s'isomérisent par migration $\alpha \rightarrow \gamma$ pour conduire à de nouveaux esters crotoniques β,γ -dihalogénés 5 différents de ceux précédemment décrits puisque la partie électropositive des interhalogènes se trouve sur le carbone terminal :



Cette isomérisation est de plus en plus facile dans le sens Cl, Br, I (avec l'iode, l'isomérisation est spontanée; avec le brome, elle nécessite un excès de réactif ; dans le chlore, il n'y a pas d'isomérisation, un excès de réactif provoquant la seule saturation de la molécule).

B - ADDITION DES HALOGENURES DE SULFENYLE.

Les chlorures d'éthane et de benzène sulfényle s'additionnent sur le butadiénoate d'éthyle pour conduire à deux types d'ester de structure crotonique (9 et 11).



Avec les bromures de sulfényle on note l'existence d'un seul type d'ester crotonique 10.

La formation des esters 9 (ou 10) est tout à fait semblable à celle rencontrée pour les halogènes : addition sur la double liaison C_3C_4 , entité électropositive sur le carbone central. Quant aux esters 11 diverses considérations nous ont amené à trouver leur origine dans la formation des esters vinylacétiques 13 dont ils dérivent par prototropie spontanée. Ces derniers, pour lesquels nous retrouvons l'entité électropositive sur le carbone central ne proviennent pas de l'addition nucléophile acido-catalysée précédemment

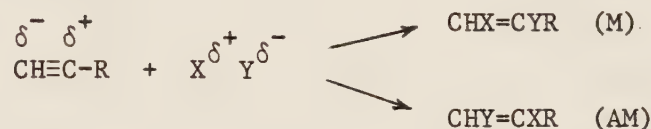
rencontrée avec les interhalogènes. Nous observons donc, dans ce cas, la seule addition électrophile siégeant sur l'une ou l'autre des deux doubles liaisons, la fonction ester ne développant pas d'influence particulière.

Quant à l'ester vinylacétique homologue bromé de 13, nous ne l'avons jamais obtenu au cours de l'addition des bromures de sulfényle ; il est raisonnable de penser qu'il s'isomérisé par migration $\alpha \rightarrow \gamma$ du brome, ce qui justifie son absence du milieu réactionnel.

II

ADDITION ELECTROPHILE SUR LE BUTYNE-3 OATE D'ETHYLE

Rappelons tout d'abord que l'addition d'un réactif électrophile dissymétrique $X^{\delta+} Y^{\delta-}$ sur une molécule acétylénique de structure elle-même dissymétrique peut s'effectuer selon deux orientations pour conduire, soit au produit d'addition selon Markovnikov, soit à son isomère de position, dérivé anti-Markovnikov (symbolisé par M ou AM) selon que l'addition a lieu conformément ou non à la polarisation de la triple liaison :



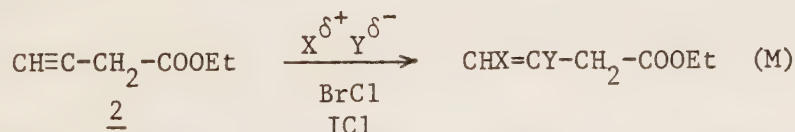
A ce problème de régiospécificité s'ajoute celui de la régiosélectivité.

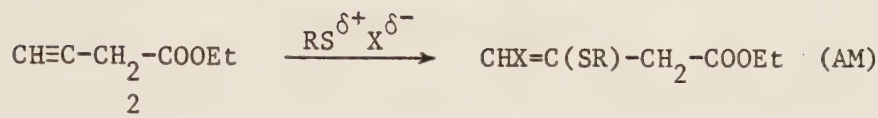
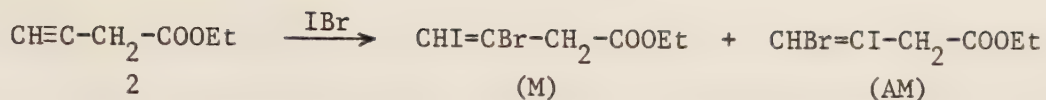
MODENA et ses collaborateurs (4) ont montré l'importance de l'influence du solvant et de la structure du substrat entre autres sur la régiospécificité de l'addition.

Quant à la stéréosélectivité, elle dépend essentiellement de la structure de l'intermédiaire qui peut apparaître, soit sous la forme d'un cation vinylique digonal, soit sous la forme d'un ion ponté trigonal :

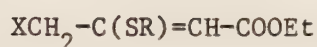


Selon la nature du réactif, lors de l'addition des interhalogènes XY et des halogénures de sulfényle, nous observons l'un ou (et) l'autre des deux types d'orientations (M et AM) :





↓ prototropie



C'est ainsi qu'avec les interhalogènes, nous obtenons des esters dihalogéno-3,4 butène-3 oïques.

Avec les chlorures d'iode ou de brome, le seul dérivé est du type Markovnikov. Dans le cas du bromure d'iode, au contraire, il y a mélange des deux formes M et AM. La forme Markovnikov devient prépondérante lorsqu'on augmente, soit la polarité du milieu, soit la concentration en réactif. Quant à l'addition des halogénures de sulfényle, elle suit uniquement l'orientation anti-Markovnikov.

Les dérivés de structure vinylacétique engendrés présentent une tendance plus ou moins marquée à s'isomériser par prototropie $\alpha \rightarrow \gamma$ pour conduire à des esters de structure crotonique. En particulier avec les bromures de sulfényle, l'isomérisation est rapide et totale.

Ayant donc constaté que l'addition des halogénures de sulfényle sur le butyne-3 oate d'éthyle conduisait exclusivement au dérivé d'addition du type anti-Markovnikov, alors que les interhalogènes (sauf IBr) se fixaient uniquement selon Markovnikov, nous avons recherché si ces caractéristiques pouvaient être reliées aux données cinétiques de ces deux types de réactions.

C'est ainsi que nous avons étudié les vitesses d'addition, dans l'acide propionique, du monochlorure d'iode ICl et du chlorure de benzène-sulfényle PhSCl sur le butyne-3 oate d'éthyle.

Notons que ces réactions, tendant vers un équilibre, nous n'en avons exploré que le cours initial pour pouvoir en négliger le caractère réversible.

Opérant en égale concentration en ester et en réactif, le tracé

rectiligne de la fonction $1/C - 1/C_0$ en fonction du temps nous permet de conclure que l'addition de PhSCl suivait un processus bimoléculaire classique, l'équation de la vitesse étant représentée par une expression de la forme :

$$v = k [\text{ester}] [\text{PhSCl}]$$

Pour l'addition de ICl , nous avons réalisé deux séries de mesures :

- Une pour laquelle la concentration en ester est prise égale à celle en électrophile.
- Une autre pour laquelle l'ester se trouve en excès par rapport au réactif de sorte que sa concentration puisse être supposée invariable en première approximation.

Une détermination préalable de l'ordre global de la réaction par la méthode de Van t'Hoff, pour chacun des cas, nous permet de conclure que la réaction est d'ordre 1 en substrat, l'ordre partiel en ICl étant compris entre 2 et 3.

Ces résultats préliminaires permettent de proposer, comme expression de la vitesse globale de l'addition de ICl , une relation de la forme :

$$v = k_3 \underset{b}{[\text{ester}]} \underset{c}{[\text{ICl}]}^2 + k_4 \underset{b}{[\text{ester}]} \underset{c}{[\text{ICl}]}^3$$

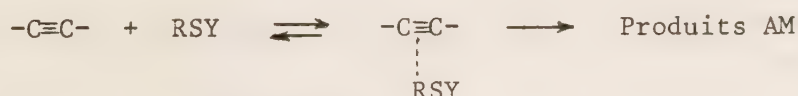
qui peut s'écrire :

$$v/bc^2 = k_3 + k_4 c$$

On vérifie que les points représentatifs de la fonction v/bc^2 en fonction de c se disposent, pour les deux séries de mesure, sur une même droite (Figure 1, page 11).

Les résultats relatifs à l'addition des halogénures de sulfényle sur le butyne-3 oate d'éthyle sont à rapprocher de ceux obtenus par MODENA et Coll. sur le butyne-1.

Pour ces auteurs, le schéma réactionnel peut être représenté par la formation, selon un processus bimoléculaire, d'un complexe non dissocié dont le réarrangement interne conduit rapidement au produit d'addition anti-Markovnikov : c'est ce que nous observons avec la réaction d'ordre 2 du chlorure de benzènesulfényle sur le butyne-3 oate d'éthyle :



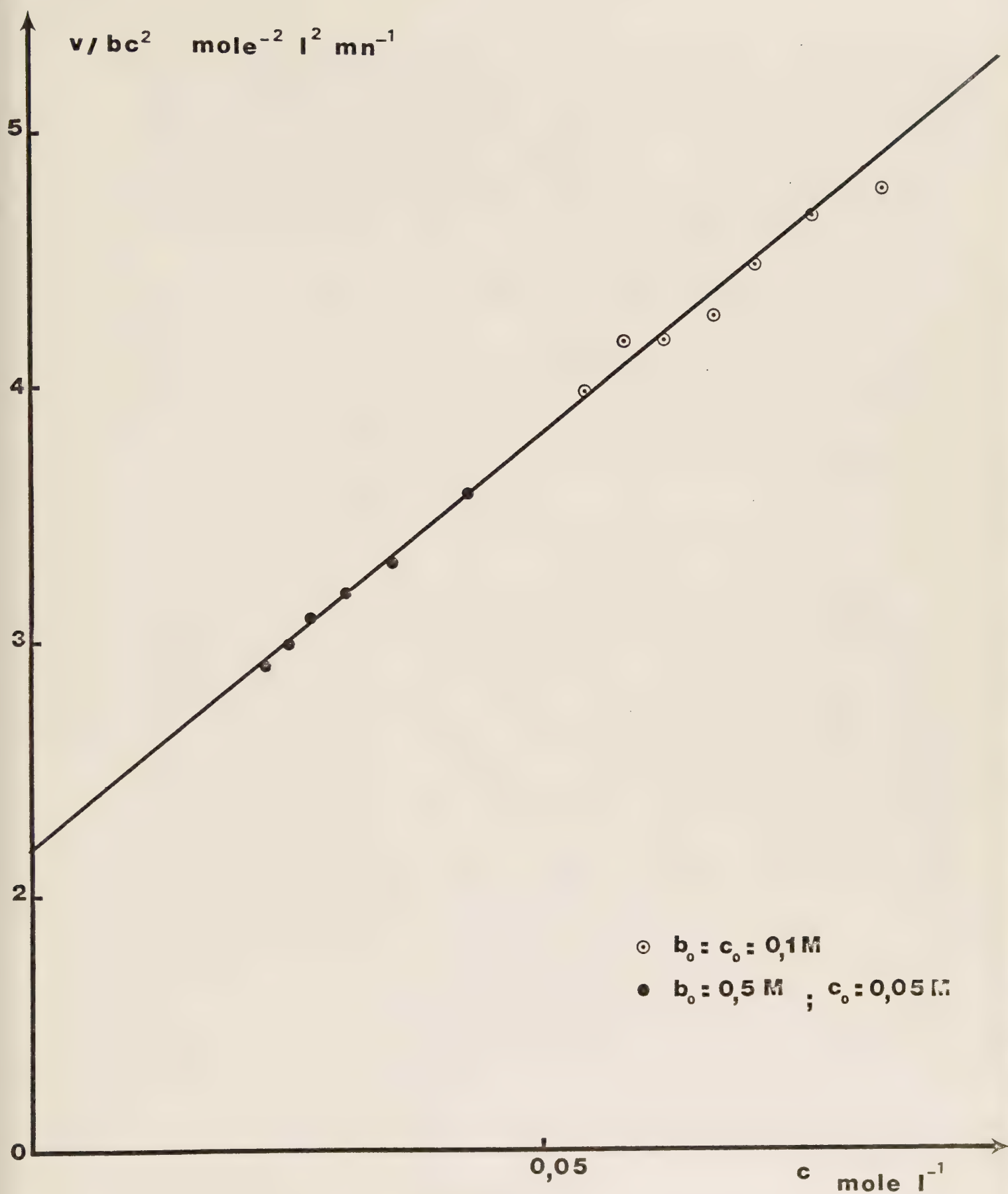


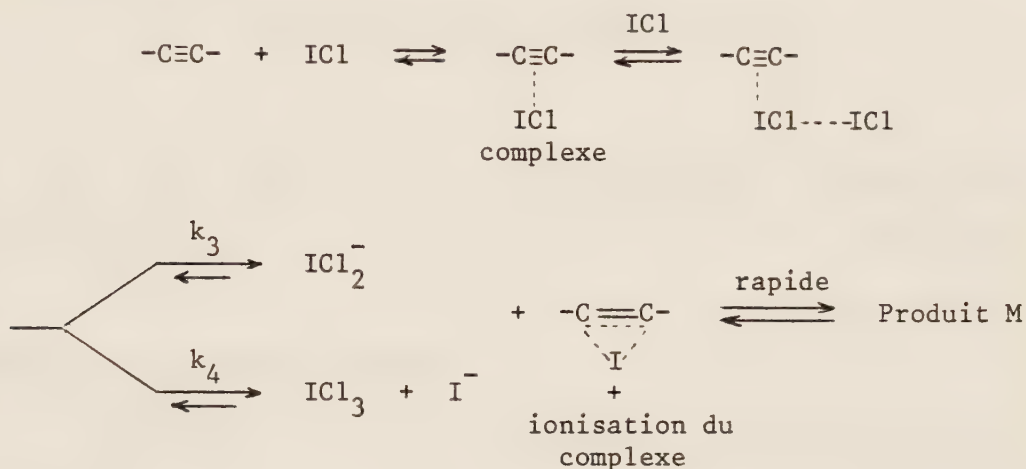
FIGURE 1

Cinétique de l'addition de ICl sur le

BUTYNE .3 OATE D'ETHYLE

Mais lorsque l'ordre réactionnel est supérieur à 2, comme dans le cas des interhalogènes, on peut alors admettre, avec BUCKLES (5), une nouvelle hypothèse selon laquelle le complexe initialement formé se trouve ionisé par l'interaction d'autres molécules d'halogènes.

On peut alors proposer le schéma suivant pour rendre compte de l'addition du chlorure d'iode sur le butyne-3 oate d'éthyle :



Toutefois, l'observation simultanée des ordres 3 et 4 laisse présumer de l'existence des deux processus concurrents où l'ionisation du complexe initial ferait intervenir, soit une, soit deux molécules d'interhalogènes, la dernière voie supposant le passage par la forme stable ICl_3 .

L'addition du bromure d'iode représente un cas intermédiaire entre celui des halogénures de sulfényle et celui des interhalogènes ; De plus, ce cas particulier est le seul où se manifeste l'influence du solvant : un milieu polaire favorise un intermédiaire ionique, ce qui est en accord avec l'observation d'une forme M prépondérante. Quant à l'influence de la concentration, elle montre que la formation du produit M correspond à un ordre plus élevé que la formation du dérivé AM.

III

ADDITION DES ACIDES PROTONIQUES SUR LE BUTADIÉNOATE D'ÉTHYLE
ET LE BUTYNE-3 OATE D'ÉTHYLE

Nous allons envisager maintenant l'addition d'un nouveau type de réactif électrophile : les acides protoniques et plus particulièrement le chlorure d'hydrogène et l'acide acétique.

A - ADDITION DU CHLORURE D'HYDROGENE.

L'addition du chlorure d'hydrogène sur le butadiénoate d'éthyle 1 ou sur le butyne-3 oate d'éthyle 2 s'effectue à froid, assez lentement et conduit au chloro-3 butène-3 oate d'éthyle 6 :



L'étude de la réaction a été basée sur les données de la cinétique et de l'échange isotopique.

Les données de la cinétique nous permettent de mettre en évidence une réaction d'ordre 2, la vitesse globale de la réaction obéissant à une relation de la forme :

$$v = k [\text{ester}] [\text{HCl}]$$

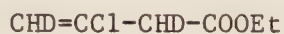
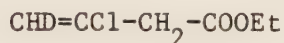
Par ailleurs, nous avons pu constater :

- d'une part, en présence de chlorure mercurique, l'ordre ne varie pas (tout au plus peut-on noter une légère augmentation de la vitesse).

- d'autre part, une augmentation de la concentration en ions chlorure au sein du milieu réactionnel (introduction par exemple de quantités connues de chlorure de lithium) ne modifie pas les précédents résultats.

Quant aux échanges isotopiques, ils ont été examinés lors de l'addition du chlorure de deutérium ; les résultats les plus significatifs

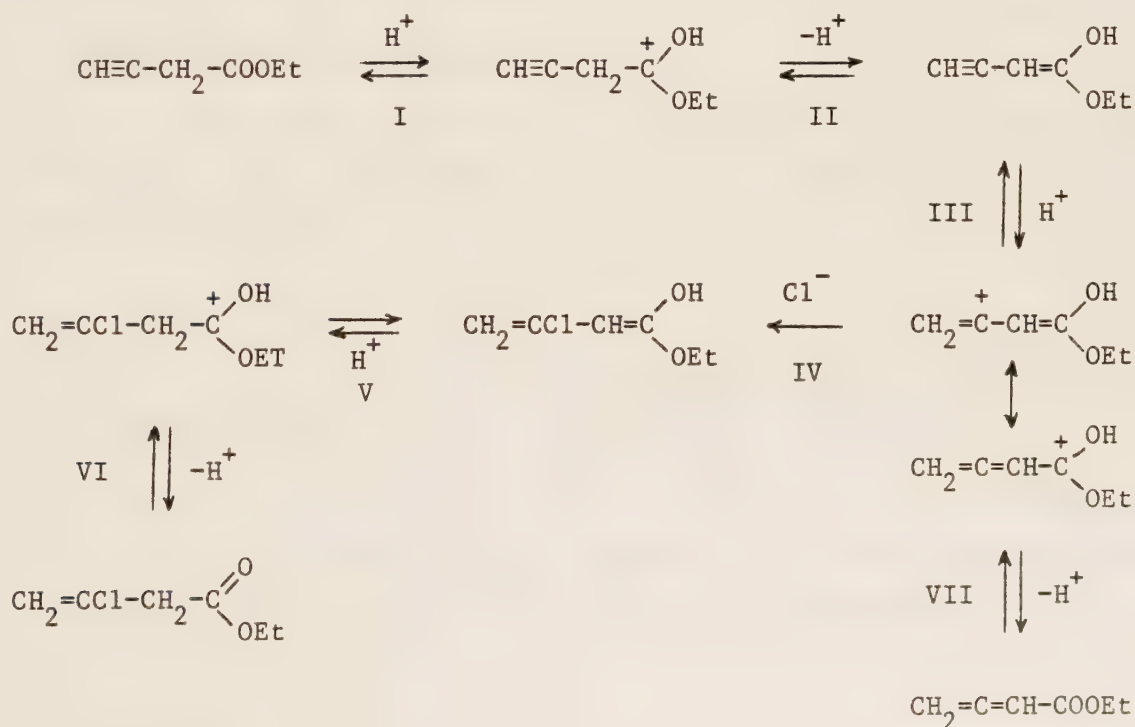
ont été obtenus dans l'éther. On constate, dans le dérivé d'addition, une incorporation de deutérium, non seulement en position 4, mais aussi en position 2 :



De plus, nous avons vérifié que le substrat de départ 2 et le dérivé d'addition non deutérié 6, soumis individuellement à l'action de DCl, n'incorporent pas de deutérium. L'introduction de cet isotope n'est donc pas liée à des phénomènes d'équilibration, mais apparaît au cours de la réaction d'addition elle-même.

Ces observations font apparaître le rôle essentiel joué par les atomes d'hydrogène en α du groupement carboxyle (incorporation de deutérium en α). La seule hypothèse justifiant l'ensemble de nos résultats expérimentaux consiste à admettre comme étape lente gouvernant la vitesse globale de la réaction la protonation de la fonction ester. Dans ce cas particulier nous mettons en évidence l'importance du rôle joué par la fonction ester : il ne s'agit plus d'une simple influence électronique mais d'une participation directe à l'addition.

Nous avons alors proposé le mécanisme ci-dessous pour rendre compte de l'addition de HCl sur le butyne-3 oate d'éthyle :



La première étape correspond à l'énolisation de la fonction ester c'est l'étape lente.

L'autre alternative, qui serait de supposer les étapes I et II rapides l'étape III - c'est-à-dire la protonation de l'énolacétylénique - comme lente, est exclue puisque le produit de départ n'incorpore pas de deutérium.

Ensuite, il y a addition du réactif sous la forme énolique. L'addition de l'ion chlorure Cl^- est très rapide et irréversible puisque sa concentration n'a pas d'influence sur la vitesse de la réaction.

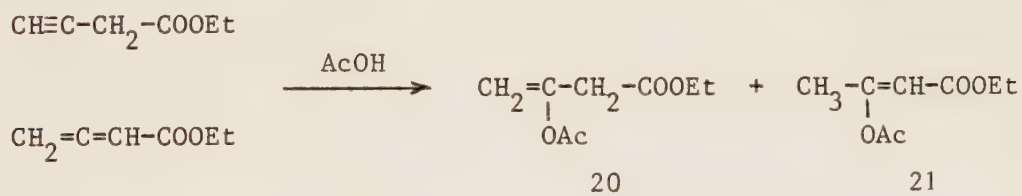
Enfin, les dernières étapes correspondent à un retour à la forme cétonique : les voies V et VI sont peu ou pas réversibles puisque le produit d'addition 6 n'échange pas de deutérium.

L'obtention d'un dérivé d'addition unique lors de la fixation du chlorure d'hydrogène sur le butyne-3 oate d'éthyle et le butadiénoate d'éthyle s'explique par le passage par un intermédiaire commun aux deux formes.

Enfin, ce schéma laisse prévoir une isomérisation de la forme acétylénique en la forme allénique sous l'influence d'un acide. La rapidité de l'étape IV, au cours de la réaction avec HCl , nous a empêché de mettre en évidence la présence de butadiénoate d'éthyle. Néanmoins, ce dernier apparaît lorsqu'on utilise l'acide sulfurique. Nous avons donc ainsi mis en évidence un nouveau mode d'isomérisation, sous l'influence des acides, de la forme acétylénique en la forme allénique.

B - ADDITION DE L'ACIDE ACETIQUE.

C'est selon un processus tout à fait semblable que l'acide acétique se fixe sur l'ester acétylénique ou allénique pour conduire aux isomères acétoxylés 20 et 21 :

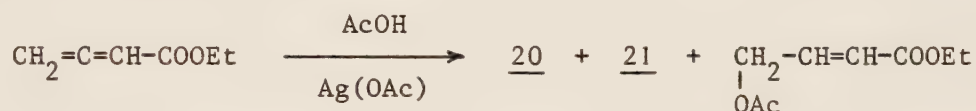


Nous avons vérifié que le composé 21 qui n'avait pas d'équivalent dans l'addition de HCl ne provenait pas de la transposition de 20. Sa

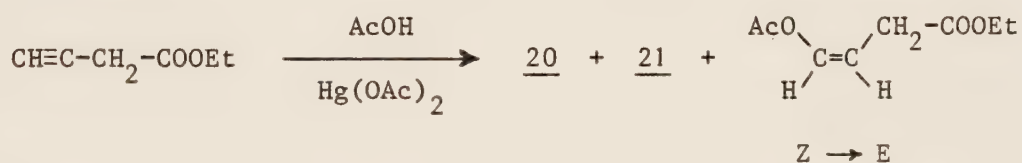
formation fait vraisemblablement intervenir un réarrangement interne de l'ion acétoxonium né de la solvolysé, par l'acide acétique, du carbocation intermédiaire :



Une autre particularité propre à l'addition de l'acide acétique concerne l'influence des sels métalliques : lorsque l'addition est effectuée en présence de quantité catalytique de sels d'argent ou de mercure, de nouvelles orientations peuvent apparaître. En effet, avec l'ester allénique, l'acétate d'argent favorise une addition sur la double liaison C_3C_4 pour conduire à l'acétoxy-4 butène-2 oate d'éthyle :

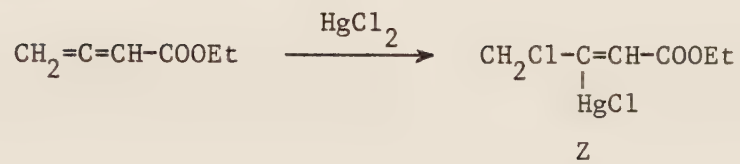
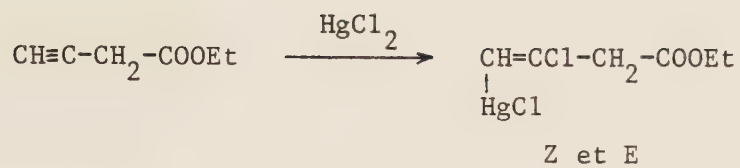


Avec l'ester acétylénique, l'acétate mercurique permet d'observer la double orientation A + AM pour donner l'acétoxy-4 butène-3 oate d'éthyle :



La formation de ces dérivés répond aux caractéristiques de l'addition électrophile classique rencontrée avec les halogènes sur les mêmes substrats.

De plus, le chlorure mercurique, et lui seul, utilisé en de plus fortes proportions permet d'atteindre des espèces nouvelles n'ayant rien de commun avec les dérivés acétoxylés précédemment rencontrés. Il faut remarquer que ces espèces apparaissent d'ailleurs identiques quel que soit le solvant : il s'agit de dérivés mercuriques stables provenant de l'addition de HgCl_2 sur le butyne-3 oate d'éthyle ou sur le butadiénoate d'éthyle :



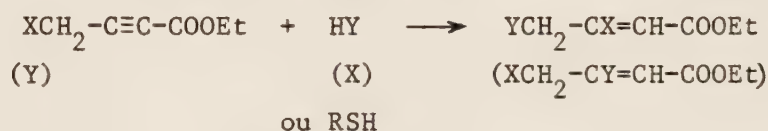
IV

IDENTIFICATION DES PRODUITS D'ADDITION RENCONTRÉS

Tous les composés ont été déterminés par leur spectre de RMN.

Lors de l'addition des interhalogènes et des halogénures de sulfényle, il fallait pouvoir distinguer, à la lecture des spectres de RMN, les deux types d'esters crotoniques $\text{YCH}_2\text{-CX=CH-COOEt}$ et $\text{XCH}_2\text{-CY=CH-COOEt}$ qui correspondent au processus d'addition électrophile classique et au processus d'addition nucléophile acido-catalysée par l'intermédiaire des esters vinyl-acétiques.

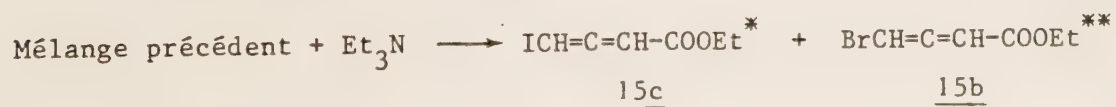
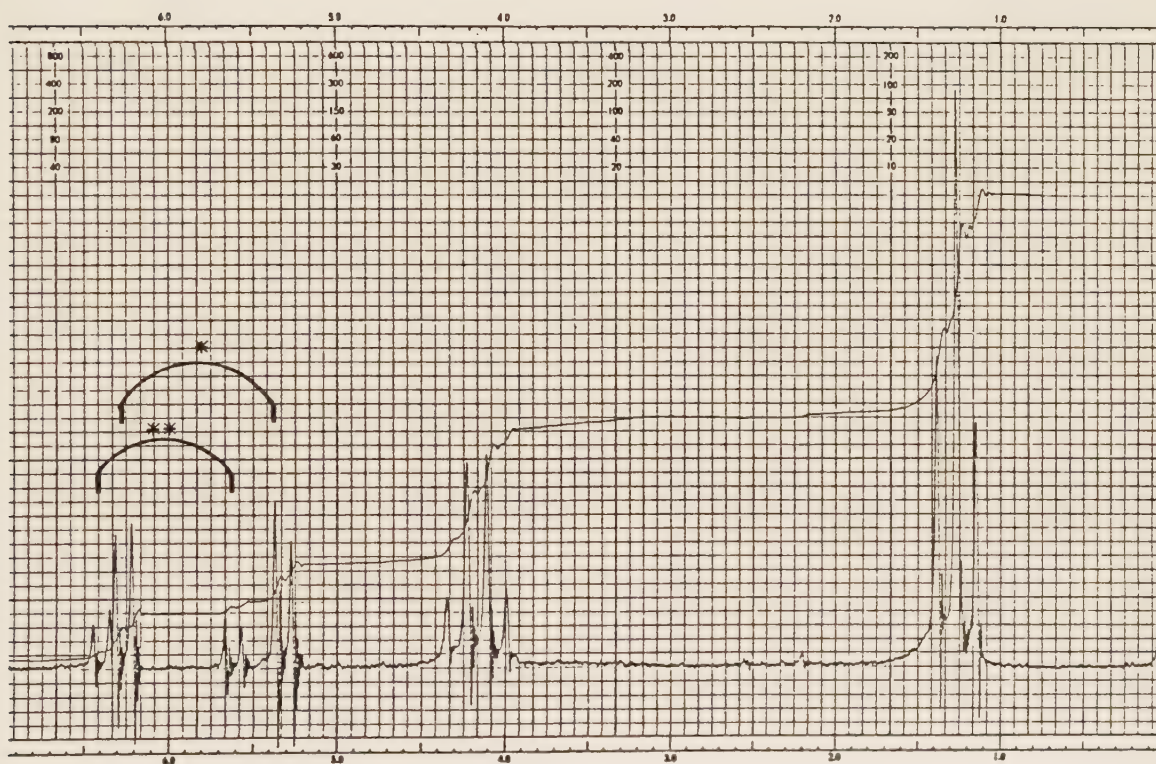
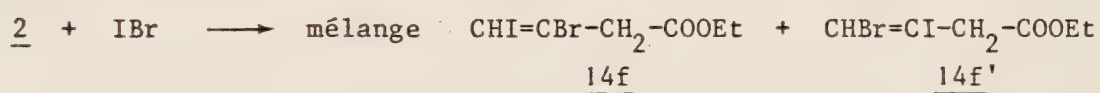
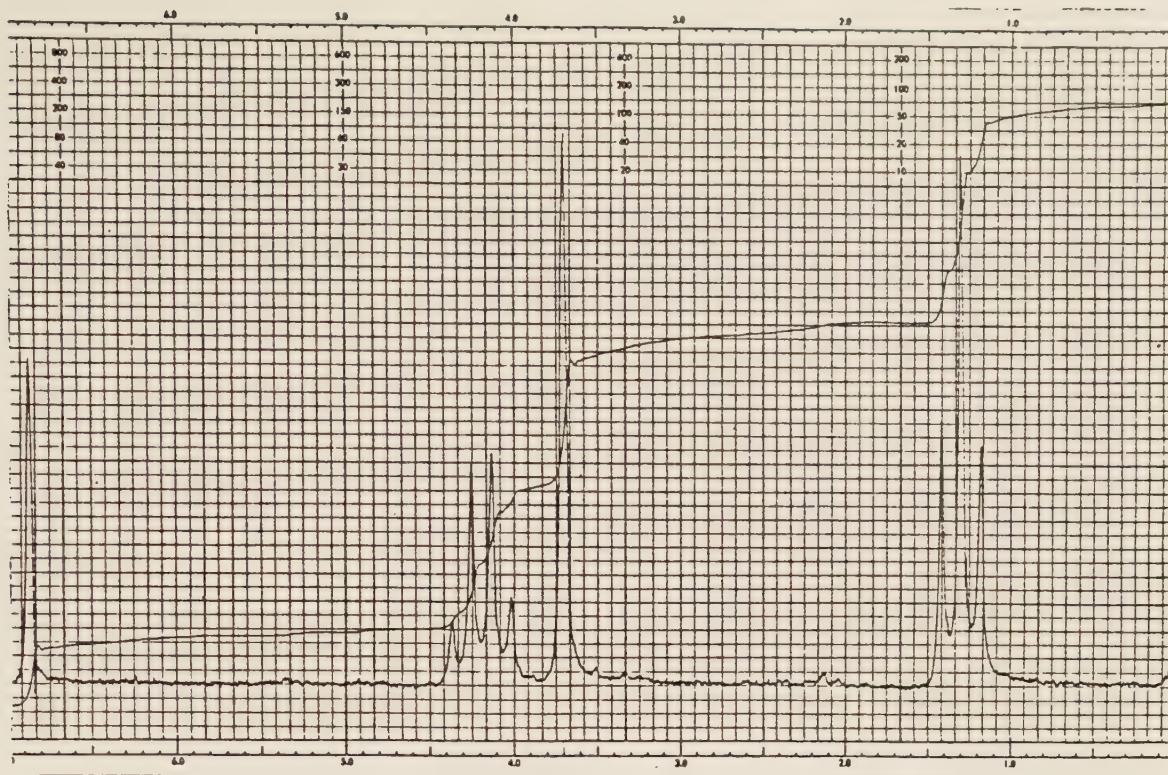
Aussi, nous avons été amenés à les préparer d'une manière univoque. Pour ce faire, nous avons réalisé l'addition d'halogénure d'hydrogène HX ou de thiols RSH sur les halogéno-4 butyne-2 oates d'éthyle :



Nous avons pu ainsi engendrer toutes les possibilités de structures crotoniques pour les esters dihalogénés : une simple comparaison de spectres nous permettait alors, sans ambiguïté, d'identifier la nature de l'ester provenant de l'addition sur le butadiénoate d'éthyle.

Afin d'identifier, toujours grâce aux spectres de RMN, les esters de structures vinylacétiques dihalogénés inconnus, $\text{CHX=CY-CH}_2\text{-COOEt}$, nés de l'addition des interhalogènes (ou des halogénures de sulfényle) sur le butyne-3 oate d'éthyle, nous avons été amenés à réaliser, sur les produits bruts, deux séries de réaction.

Tout d'abord, une élimination d'une molécule d'halogénure d'hydrogène sous l'influence d'agent basique doux, telle la triéthylamine, dans l'éther : cette réaction conduit aux γ -halogénobutadiéonates d'éthyle ; on fixe, ainsi,



Par ailleurs, nous avons pu mesurer les couplages mettant en jeu le mercure 199, ce qui nous a permis de confirmer leur structure.

CONCLUSION

Ces résultats nous ont permis de montrer l'existence de plusieurs modes d'addition des réactifs électrophiles sur les esters α -alléniques et β -acétyléniques. Les processus rencontrés se ramènent à deux types essentiels.

1°) L'addition électrophile directe.

Les caractéristiques sont très proches de celles qui ont été le plus fréquemment observées dans le cas de substrats autres que des esters.

Sont à rattacher à ce type : les additions des halogènes, du chlorure mercurique, des halogénures de sulfényle (en partie seulement), de l'acide acétique en présence d'ions argent sur le butadiénoate d'éthyle.

Le site de l'addition est la double liaison C_3C_4 la plus riche en électrons. Quant à l'orientation, elle est conforme à celle généralement observée pour n'importe quel type de substrat : la partie électropositive du réactif dissymétrique se fixe sur le carbone central du système allénique.

Chez les esters β -acétyléniques, l'addition électrophile directe se prête aux deux orientations opposées, ce qui conduit à observer selon les cas, soit le type Anti-Markovnikoff (halogénures de sulfényle), soit le type Markovnikoff ($BrCl$, ICl , $HgCl_2$), soit enfin les deux simultanément (IBr , $AcOH$ en présence d'ions Hg^{++}).

2°) Un autre type d'addition, propre aux substrats envisagés où la fonction ester participe directement par le jeu de la catalyse acide.

Avec les esters alléniques, c'est ce que l'on observe lors de l'addition du chlorure d'hydrogène, de l'acide acétique ou des halogènes en présence d'hydracides.

Le siège de la réaction est la double liaison C_2C_3 conjuguée à la fonction ester, la fixation de la partie électronégative s'observe sur le carbone central.

Dans les additions d'acides protoniques sur les esters β -acétyléniques ce processus est très nettement favorisé : l'orientation est unique et l'élément électronégatif se fixe, là encore, sur le carbone central. Ce type d'addition fait intervenir un processus non classique dont l'étape déterminante est

l'énolisation de la fonction ester.

Enfin, parallèlement à l'étude de ces réactions d'addition proprement dites, nous avons été amenés à considérer les esters buténoïques β,γ -dihalogénés comme des précurseurs des esters γ -halogénoalléniques dont nous nous proposons d'examiner les ressources en tant qu'agents de synthèses.

L'ensemble de ce travail a fait l'objet des publications suivantes :

J. TENDIL, M. VERNY et R. VESSIERE, Bull. Soc. Chim., 1972, 4027.

" " " , C. R. Acad. Sci., C, 1975, 275, 1301.

" " " , Tetrahedron, 1974, 30, 579.

" " " , Bull. Soc. Chim., 1976, 273.

" " " , Bull. Soc. Chim., 1977, 566.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) P.B.D. DE LA MARE et R. BOLTON, Electrophilic Additions to Unsaturated Systems, Elsevier, London, 1966.
 - (2) M.C. CASERIO, Selective Organic Transformations, Thyagarajan, Wiley Interscience, New-York, 1970, Vol. 1.
 - (3) R.C. FAHEY, Topics in Stereochemistry, E.L. Eliel et N.L. Allinger, Interscience, 1968, Vol. 3.
 - (4) V. CALO', G. MODENA et G. SCORRANO, J. Chem. Soc., C, 1968, 1339 et 1344.
 - (5) R.E. BUCKLES et J.P. YUK, J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, 5048.
-

